

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176821

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	4/10		C 2 3 C	4/10
	4/18			4/18

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-349804

(22) 出願日 平成7年(1995)12月21日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 高橋 雅士

神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 齋藤 正弘

神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 田村 雅貴

神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式会社東芝京浜事業所内

(74) 代理人 弁理士 波多野 久 (外1名)

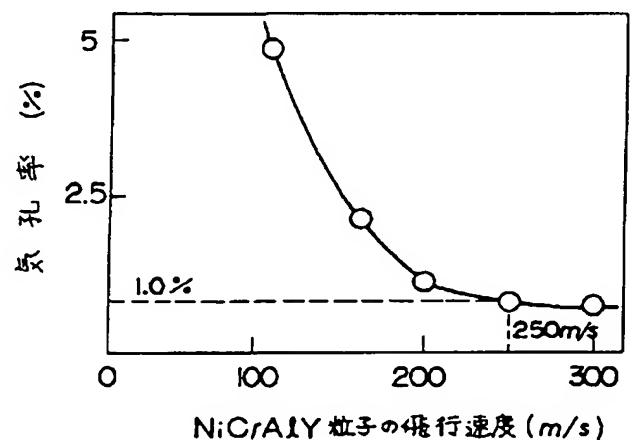
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遮熱コーティング部材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 遮熱コーティングを施す利点を最大限に活用しつつ、高温環境下での耐久性や信頼性を更に高める。

【解決手段】 遮熱コーティング部材は、金属基材1と、この金属基材1上に耐酸化性及び耐食性を有するMCrAlY合金層(MはNi、Co、及びFeの少なくとも1つ)2と、このMCrAlY合金層2を被覆し且つ低熱伝導率を有する遮熱セラミック層3を備える。MCrAlY合金層2は、気孔率が1%以下かつ酸素含有量が0.5重量%以下の溶射皮膜である。この溶射皮膜を、燃焼ガスで溶融した溶射粒子を高圧の原料ガスにより250m/s以上の飛行速度で金属基材2上に吹き付けて形成した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基材を有し、この金属基材上に耐酸化性及び耐食性を有するMCrAlY合金層（MはNi、Co、及びFeの少なくとも1つ）及びこのMCrAlY合金層を被覆し且つ低熱伝導率を有する遮熱セラミック層を備えた遮熱コーティング部材において、上記MCrAlY合金層は、気孔率が1%以下かつ酸素含有量が0.5重量%以下の溶射皮膜であることを特徴とする遮熱コーティング部材。

【請求項2】 請求項1記載の遮熱コーティング部材の製造方法であって、前記MCrAlY合金層の溶射材料を調整し、その溶射材料を熱源で熔融状態にし、その熔融状態にある溶射材料を前記金属基材上に向けて250m/s以上の飛行速度で吹き付け、上記金属基材上に前記溶射皮膜を形成し、その後、当該溶射皮膜上に前記遮熱セラミック層を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項3】 前記熱源は水素又は炭化水素系燃料を用いた燃焼ガスであり、前記溶射材料を吹き付ける手段は高压の原料ガスをを用いた吹付機構である請求項2記載の遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項4】 前記燃焼ガスの圧力及び溶射距離に基づいて前記飛行速度を250m/s以上に設定した請求項3記載の遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項5】 前記金属基材上に前記溶射皮膜を形成した後、1000～1200℃で1～10時間の溶体化処理及び700～1000℃で1～30時間の時効処理の内の少なくとも一方を実施する請求項2記載の遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項6】 前記溶射皮膜の前記遮熱セラミック層側の接合面に緻密なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を備え、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の層厚は0.1～10μmである請求項1記載の遮熱コーティング部材。

【請求項7】 請求項6記載の遮熱コーティング部材の製造方法であって、前記金属基材上に前記溶射皮膜を形成した後、1000～1200℃で1～10時間の溶体化処理及び700～1000℃で1～30時間の時効処理の内の少なくとも一方を酸化雰囲気下で実施し、前記接合面に前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の遮熱コーティング部材の製造方法であって、前記金属基材上に前記溶射皮膜を形成した後、Al塩化物と水蒸気とを原料とした気相反応法で前記接合面に前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項9】 前記溶射皮膜の前記遮熱セラミック層側の接合面にアルミナ化層又はクロマイジング層を備え、このアルミナ化層又はクロマイジング層の層厚は1～100μmである請求項1記載の遮熱コーティング部材。

【請求項10】 請求項9記載の遮熱コーティング部材の製造方法であって、前記金属基材上に前記溶射皮膜を形成した後、Al塩化物又はCr塩化物を原料とした気相反応法で前記接合面に前記アルミナ化層又はクロマイジング層を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項11】 前記溶射皮膜の前記遮熱セラミック層側の接合面にMCrAlY合金（MはNi、Co、及びFeの少なくとも1つ）とセラミックスとを混合した組成を有する混合層を備え、この混合層は気孔率が1%以下の皮膜である請求項1記載の遮熱コーティング部材。

【請求項12】 請求項11記載の遮熱コーティング部材の製造方法であって、前記金属基材上に前記溶射皮膜を形成した後、前記混合層の溶射材料を調整し、その溶射材料を熱源で熔融状態にし、その熔融状態にある溶射材料を上記溶射皮膜上に向けて250m/s以上の飛行速度で吹き付け、当該溶射皮膜上に前記皮膜を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項13】 前記混合層の溶射材料は、前記MCrAlY合金の粉末中に前記セラミックスの粉末を分散させた複合粉末である請求項12記載の遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項14】 前記MCrAlY合金の粉末は粒子径が20～50μmの粉末成分を50%以上含み、前記セラミックスの粉末は粒子径が10μm以下の粉末成分を50%以上含む請求項13記載の遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項15】 前記混合層は、前記セラミックスの混合比率が前記遮熱セラミック層側に向けて徐々に増加していく傾斜組成層である請求項11記載の遮熱コーティング部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ガスタービンやジェットエンジン等の高温の酸化又は腐食性雰囲気下で使用される遮熱コーティング部材およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ガスタービンやジェットエンジン等の原動機に関する分野では、熱効率向上を目的とした精力的な研究開発が継続して実施されており、最も有効な熱効率向上の手段の1つとして運転ガス温度を高温にする方法が注目されている。運転ガス温度を高温化することは、一般的には、構成部材を過酷な使用環境に強いことを意味する。そこで、特に高温環境下の使用にも耐え得る構成部材を製造する目的で、動翼、静翼、燃焼器などの燃焼ガスに直接に接する部品に関しては、

1): 冷却特性向上、及び、2): 耐熱性向上の大きく2つの観点から検討されている。

【0003】1): まず、部品材料の温度を下げるため

の冷却特性向上に関する観点からの検討成果を説明する。一般に、冷却特性を向上させるには空気等の冷却用ガス流量を増加すればよいが、単に増大するだけでは燃焼ガス温度も低下し、逆に熱効率が低下してしまう。そこで、冷却用ガス流量を増大せずに冷却性能を上げる方法として、フィルム冷却やインピンジ冷却に代表される材料／冷却ガス間の熱伝達率を増大させる方法や、翼冷却流路のリターンフロー構造に代表される材料／冷却ガスの接触面積を増大させる方法などの徐熱方法が提案されている。しかしながら、これらの徐熱方法には、部品構造が複雑になる等の欠点があった。

【0004】2)：次に、高温部品の材料の耐熱温度向上に関する観点からの検討成果を説明する。一般に、高温部品の構造材料としては、Ni、Co又はFe基の超合金が開発されており、この超合金を一方向凝固法や単結晶化法で作成することで高温クリープ強度がより向上することが知られている。このように強度的に優れた超合金にあっても、その融点の制約上、約1000℃が使用限界温度であるため、そのままでは1000℃以上の高温下での耐熱性向上を図ることができない。また、耐熱性に優れた材料としては、一般に、高融点かつ耐酸化性・耐食性にも優れたセラミック材料が想至されるが、このセラミック材料は金属材料に比べてじん性が著しく劣り、加工性もあまりよくないことから、高温部品の構造材料として幅広く適用できない。

【0005】そこで、じん性がある金属材料を強度メンバーとして用いながら耐熱性を向上させる方法として、金属材料に「遮熱コーティング」を施す方法が注目されている。

【0006】この「遮熱コーティング」とは、金属基材の表面に低熱伝導率のセラミック層を形成するもので（金属基材裏面は冷却する）、このセラミック層を介して金属基材の温度上昇が抑制される。例えば、数百 $\mu\text{m}$ のセラミック層を形成することで金属基材の表面温度上昇を50～100℃も抑制できたとの報告もある（特開昭62-211387号公報）。この遮熱コーティングによれば、強度メンバーとなる金属基材の温度上昇を抑制することでガスタービン等の高温化が可能となると共に、遮熱コーティングを施すことで燃焼ガス側から冷却空気側に向かう熱流束も低減できるために冷却ガス流量も低減できるという利点がある。

【0007】しかしながら、遮熱コーティングを幅広く適用するためには、金属基材上にコーティングされた遮熱セラミック層の割れやはく離を防止しなければならない。つまり、遮熱セラミック層は、じん性が低いというセラミック材料の本質的な性質を有すること、金属基材と遮熱セラミック層間の熱膨張差で大きな熱応力が発生しやすいこと等の理由で割れやはく離が生じやすい。また、高温酸化・高温腐食性雰囲気下で長時間使用すれば、酸化物が生成してコーティング皮膜の密着性低下を

まねくため、これがセラミック層のはく離を更に助長する。しかも、セラミック層のはく離が一度発生すれば、遮熱性能が低下して金属基材の温度が上昇するため、金属基材の溶融・破壊等の機器運転にも支障をきたす原因の1つになる可能性が高い。

【0008】そこで、近年、遮熱コーティングの耐久性や信頼性向上のために、遮熱コーティングのはく離低減を主要目的とした種々の改善策が検討されている。

【0009】この改善策としては、金属基材上にMCrAlY合金から成るボンドコートと低熱伝導セラミックのジルコニアから成るトップコートとを形成させた二層構造の遮熱コーティングが代表的なものとして知られている。

【0010】このMCrAlY合金からなるボンドコートは、金属基材と遮熱セラミック層との密着性の向上や金属基材の腐食や酸化防止を図るため、溶射法（例えばプラズマ溶射法）で形成することが多い。この溶射法によれば、金属やセラミックス等を問わず材料の種類を任意に選択できる利点があるものの、例えば高温の熱源を使用するプラズマ溶射法によりMCrAlY合金を大気中で被覆させた場合には、1)：多孔質である、2)：金属基材との密着性に乏しい、3)：耐食・耐酸化性に劣る等の問題が生じていた。

【0011】そこで、上記問題を解決するため、例えば実質的に空気を含まない減圧の不活性ガス雰囲気中でプラズマ溶射する方法（以下「減圧プラズマ溶射法」という）が開発されており、この減圧プラズマ溶射法により遮熱コーティングを施すことで、施工時での酸化が比較的少ない緻密なMCrAlY合金層を形成でき、これにより、はく離低減が改善され、耐久性が飛躍的に向上するようになった。

【0012】以上のように、ガスタービン等の原動機に関する分野では、高温環境下での使用に耐え得る部品材料の改善策の1つとして、耐熱性向上に向けた観点からの遮熱コーティングが注目されている。特に、高温酸化・高温腐食雰囲気下で使用するガスタービン部品の遮熱コーティングにおいては、セラミック皮膜の割れやはく離を抑制した耐久性や信頼性向上のため、ボンドコートの耐食・耐酸化性を向上させることが重要とされており、例えば減圧プラズマ溶射法で緻密なMCrAlY合金層を形成することが有効とされている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の減圧プラズマ溶射法を用いた遮熱コーティングによると、減圧不活性ガス雰囲気下のチャンバー内で実施する必要があるために、1)：溶射装置全体が大型化して設備費用が高くなる、2)：施工対象である被コーティング材（遮熱コーティング部材）の寸法に制約がある、3)：真空引き等に時間がかかり、全体の施工時間も長くなって、高価となる等の問題があり、実際に幅広

く適用することが困難であった。

【0014】この発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたもので、遮熱コーティングを施す利点を最大限に活用しつつ、高温環境下での耐久性や信頼性を更に高めた遮熱コーティング部材及びその製造方法を提供することを、第1の目的とする。

【0015】また、この発明は、小型の溶射装置を用いて短時間で施工でき、かつ、施工寸法の自由度を高めて適用範囲を拡大できる遮熱コーティング部材及びその製造方法を安価に提供することを、第2の目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1記載の発明に係る遮熱コーティング部材にあっては、金属基材を有し、この金属基材上に耐酸化性及び耐食性を有するMCrAlY合金層（MはNi、Co、及びFeの少なくとも1つ）及びこのMCrAlY合金層を被覆し且つ低熱伝導率を有する遮熱セラミック層を備えた構成とし、上記MCrAlY合金層は、気孔率が1%以下かつ酸素含有量が0.5重量%以下の溶射皮膜である。

【0017】請求項2記載の発明は、請求項1記載の遮熱コーティング部材の製造方法であって、前記MCrAlY合金層の溶射材料を調整し、その溶射材料を熱源で熔融状態にし、その熔融状態にある溶射材料を前記金属基材上に向けて250m/s以上の飛行速度で吹き付け、上記金属基材上に前記溶射皮膜を形成し、その後、当該溶射皮膜上に前記遮熱セラミック層を形成するものである。

【0018】請求項3記載の発明は、請求項2記載の遮熱コーティング部材の製造方法において、前記熱源は水素又は炭化水素系燃料を用いた燃焼ガスであり、前記溶射材料を吹き付ける手段は高压の原料ガスをを用いた吹付機構である。

【0019】請求項4記載の発明は、請求項3記載の遮熱コーティング部材の製造方法において、前記燃焼ガスの圧力及び溶射距離に基づいて前記飛行速度を250m/sに設定している。

【0020】この発明では、MCrAlY合金の溶射皮膜を「気孔率」が1%以下と小さく緻密で、かつ、「酸素含有量」が0.5重量%以下と酸化物を少なくしたため、使用中のMCrAlY合金の酸化を大幅に抑制できる。これにより、密着性の低下を抑制し、耐久性や信頼性の高めることができた。

【0021】ここで、この発明の原理を図1～図4に示す実験結果に基づいて説明する。この実験では、MCrAlY合金のM（金属）にNiを採用し、溶射装置の熱源には、水素または炭化水素系燃料と酸素の燃焼ガスを使用している。

【0022】図1は、溶射粒子（NiCrAlY粒子）の飛行速度を変える条件で溶射皮膜の気孔率の変化を調

べた結果を説明するものである。同図において、飛行速度に反比例して気孔率が小さくなり、飛行速度が「250m/s以上」の条件で気孔率が「1%以下」に減少することが確認された。これは、金属基材表面に対する溶射粒子の衝突エネルギーは、理論上、合金粒子の飛行速度Vの2乗に比例するためである。即ち、溶射粒子の飛行速度を高めて衝突エネルギーを増大させることは、金属基材表面に形成される溶射皮膜の気孔率を小さくし、緻密な溶射皮膜形成に寄与することを意味する。従って、この発明では、気孔率が1%以下の溶射皮膜を形成するために、溶射粒子の飛行速度を250m/s以上の条件に設定する点に着目した。

【0023】図2は、溶射粒子の飛行速度を変える条件で溶射皮膜中の酸素含有量の変化を調べた結果を説明するものである。同図において、上記と同様に飛行速度に反比例して酸素含有量が小さくなり、飛行速度が「250m/s以上」の条件で酸素含有量が「0.5wt（重量）%以下」と減少することが確認された。これは、一般にMCrAlY合金の溶射皮膜中の酸化量は、高温に晒される時間をtとしたときの $t^{1/2}$ 乗に比例するためである。即ち、溶射粒子の飛行速度を増加させることは、燃焼ガス的高温雰囲気に晒される時間tを小さくすることを意味する。従って、この発明では、上記と同様に溶射粒子の飛行速度を250m/s以上の条件に設定することで、溶射皮膜の気孔率の調整だけでなく、同時に酸素含有量を0.5wt%以下に調整できる点に着目した。

【0024】上記溶射皮膜中の酸化量と高温に晒される時間との比例関係は、熱源中のMCrAlY合金粒子の酸化反応が一般に外側表面から内部への酸素の拡散と内部から外側表面への金属元素の拡散とが原因で進行し、この拡散による酸化反応を放物線則で仮定した場合に酸化量を $\Delta w$ とし、熱源の温度をTとし、時間をtとしたときの、

【数1】

$$\Delta w \propto t^{1/2} \cdot \exp(T)$$

の関係となる。従って、溶射被膜の酸化量 $\Delta w$ は、上記時間tだけでなく、熱源の温度Tにも比例するため、溶射装置の熱源としてはプラズマよりも温度Tが低いものの、例えば水素または炭化水素系燃料と酸素の燃焼ガスを採用することが望ましい。

【0025】次に、上記結果（図1及び図2）を踏まえて、飛行速度を250m/s以上としたときの他の好ましい溶射条件（燃焼ガスの圧力、溶射距離など）の設定例を説明する。

【0026】図3は、燃焼ガスの圧力を変える条件で溶射距離に対する飛行速度の変化を測定した結果を説明するものである。同図において、溶射距離が同じ条件では燃焼ガスの圧力に比例して飛行速度が増加する点、及び、圧力が同じ条件では溶射距離に比例して飛行速度が

増加する傾向にある点が確認された。ここで、飛行速度の最大値と最小値の差異は小さく、2倍弱程度であった。

【0027】図4は、燃焼ガスの圧力を変える条件で溶射距離に対する溶射粒子の温度変化を測定した結果を説明するものである。同図において、溶射距離が同じ条件では燃焼ガスの圧力に反比例して溶射粒子の温度が低くなる点、及び、圧力が同じ条件では溶射距離に比例して溶射粒子の温度も高くなる傾向にある点が確認された。これは、燃焼ガスの圧力が高い又は溶射距離が大きい程、溶射粒子が高温の燃焼ガス中に晒される時間が長くなるためである。

【0028】上記図3及び図4に示す結果から燃焼ガスの圧力及び溶射距離の設定例を考察してみた。

【0029】まず、緻密な溶射皮膜を形成するためには溶射粒子の飛行速度を上げることが有効であるが、例えば溶射粒子が十分に加熱されていなければ、高速の粒子が衝突エネルギーにより金属基材上で跳ね返るため、皮膜にならない。つまり、溶射粒子を金属基材上に衝突させて皮膜形成するためには温度的な制約もあり、燃焼ガス等により融点近傍以上に加熱する必要がある。ところが、溶射粒子の飛行速度を上げるために燃焼ガスの圧力を必要以上に高めると、溶射粒子の温度は低くなってしまふ（融点近傍以上に加熱できない）。また、燃焼ガスの圧力が一定でも溶射距離が必要以上に短いと融点近傍以上の温度を確保できない。

【0030】従って、粒子の飛行速度とその皮膜形成に必要な温度の条件を同時に満足させるためには、燃焼ガスの圧力条件及び溶射距離を考慮に入れることが望ましい。例えば、NiCrAlY粒子の場合には飛行速度が250m/s以上及びその温度が融点（約1400℃）以上の両方の条件を満たすため、燃焼ガス圧力を200MPaとし、溶射距離を200mmとすることが好ましい。

【0031】請求項5記載の発明は、請求項2記載の遮熱コーティング部材の製造方法において、前記金属基材上に前記溶射皮膜を形成した後、1000～1200℃で1～10時間の溶体化処理及び700～1000℃で1～30時間の時効処理の内の少なくとも一方を実施するものである。この発明では、MCrAlY合金層の焼結や金属基材/MCrAlY合金の拡散反応が起こるため、気孔率が小さく且つ金属基材との密着性に優れたMCrAlY合金層を形成できる。

【0032】請求項6記載の発明は、請求項1記載の遮熱コーティング部材において、前記溶射皮膜の前記遮熱セラミック層側の接合面に緻密なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を備え、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の層厚は0.1～10μmである。

【0033】請求項7記載の発明は、請求項6記載の遮熱コーティング部材の製造方法であって、前記金属基材上に前記溶射皮膜を形成した後、1000～1200℃

で1～10時間の溶体化処理及び700～1000℃で1～30時間の時効処理の内の少なくとも1方を酸化雰囲気下で実施し、前記接合面に前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成するものである。

【0034】この発明では、予めMCrAlY合金層の表面に酸化速度が遅いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成したため、使用時の酸化を抑制できる。酸化量は、上記の如く、時間 $t^{1/2}$ 乗に比例するために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層形成で使用時の酸素量も低減できる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成させる方法としては、1000～1200℃の温度で1～10時間行う溶体化処理及び700～1000℃の温度で1～10時間行う時効処理のいずれか一方または両方の熱処理を酸素や水蒸気ガスを含む酸化雰囲気下で実施することが望ましい。

【0035】請求項8記載の発明は、請求項6記載の遮熱コーティング部材の製造方法であって、前記金属基材上に前記溶射皮膜を形成した後、Al塩化物と水蒸気とを原料とした気相反応法で前記接合面に前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成するものである。Al塩化物と水蒸気を原料とした気相混合を行うことで、MCrAlY合金層の表面に緻密なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成できる。

【0036】請求項9記載の発明は、請求項1記載の遮熱コーティング部材において、前記溶射皮膜の前記遮熱セラミック層側の接合面にアルミナ化層又はクロマイジング層を備え、このアルミナ化層又はクロマイジング層の層厚は1～100μmである。

【0037】請求項10記載の発明は、請求項9記載の遮熱コーティング部材の製造方法であって、前記金属基材上に前記溶射皮膜を形成した後、Al塩化物又はCr塩化物を原料とした気相反応法で前記接合面に前記アルミナ化層又はクロマイジング層を形成するものである。

【0038】この発明は、MCrAlY合金層の表面に酸化特性に優れたアルミナ化層又はクロマイジング層を形成したため、使用時には安定なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が生成し、酸化を抑制できる。高温雰囲気下でAl塩化物やCr塩化物を水素還元させ、MCrAlY合金層中へAl又はCrを拡散浸透させれば、アルミナ化層又はクロマイジング層を形成できる。

【0039】請求項11記載の発明は、請求項1記載の遮熱コーティング部材において、前記溶射皮膜の前記遮熱セラミック層側の接合面にMCrAlY合金（MはNi、Co、及びFeの少なくとも1つ）とセラミックスとを混合した組成を有する混合層を備え、この混合層は気孔率が1%以下の皮膜である。

【0040】請求項12記載の発明は、請求項11記載の遮熱コーティング部材の製造方法であって、前記金属基材上に前記溶射皮膜を形成した後、前記混合層の溶射材料を調整し、その溶射材料を熱源で溶融状態にし、そ

の熔融状態にある溶射材料を上記溶射皮膜上に向けて  $250\text{ m/s}$  以上の飛行速度で吹き付け、当該溶射皮膜上に前記皮膜を形成するものである。

【0041】請求項13記載の発明は、請求項12記載の遮熱コーティング部材の製造方法において、前記混合層の溶射材料は、前記MCrAlY合金の粉末中に前記セラミックスの粉末を分散させた複合粉末である。

【0042】請求項14記載の発明は、請求項13記載の遮熱コーティング部材の製造方法において、前記MCrAlY合金の粉末は粒子径が  $20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$  の粉末成分を  $50\%$  以上含み、前記セラミックスの粉末は粒子径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下の粉末成分を  $50\%$  以上含んでいる。

【0043】請求項15記載の発明は、請求項11記載の遮熱コーティング部材において、前記混合層は、前記セラミックスの混合比率が前記遮熱セラミック層側に向けて徐々に増加していく傾斜組成層である。

【0044】

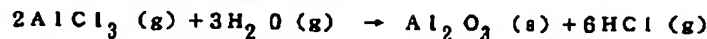
【発明の実施の形態】

(第1実施形態) 以下、この発明の第1実施形態を図5及び図6に基づいて説明する。

【0045】図5は、第1実施形態に係る遮熱コーティング部材の断面組織構造を説明するものである。同図において、遮熱コーティング部材は、金属基材1上にMCrAlY合金層2及び遮熱セラミック層3を被覆したものである。金属基材1は、Ni、Co、又はFeを主成分とする高温強度に優れたハステロイX等で代表される超合金から形成されている。MCrAlY合金層2は、M(金属)にNiを採用したNiCrAlY合金層の溶射皮膜から成るもので、この溶射皮膜の気孔率が  $1\%$  以下及びその酸素含有量が  $0.5\text{ wt}\%$  以下となっている。遮熱セラミック層3は、低熱伝導率で化学的に安定なセラミックス、例えばZrO<sub>2</sub>を主成分とするセラミックスから成るもので、大気雰囲気下におけるプラズマ溶射法で形成し、気孔を有効に分散させることで熱サイクル特性を向上させたものである。ZrO<sub>2</sub>を主成分とするセラミックスは、例えば高温下での相安定性を図るためにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で部分安定化したZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が望ましい。

【0046】ここで、この遮熱コーティング部材の製造方法を図6に基づいて説明する。

【0047】図6は、遮熱コーティング部材を製造するのに使用した溶射装置の要部を示すものである。この溶射装置は、高速ガス炎溶射装置を適用したもので、熱源に水素又は炭化水素系の燃料(CH<sub>4</sub>)4と酸素5の燃



の反応式により緻密なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11を形成できる。

【0054】従って、この実施形態では、MCrAlY合金層2による上記実施形態と同様の効果に加え、緻密なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11により使用時の酸化物層の成長をより一層抑制し、更に耐酸化性を高めた遮熱コーティング

焼ガス6を採用し、吹き付け手段に圧縮空気などの高压ガス7を利用した機構を搭載した溶射ガン8を備えている。

【0048】そこで、溶射ガン8中に予め調整した原料粉末(NiCrAlY合金粉末)9を挿入すると、その原料粉末9が燃焼ガス6で熔融し、その熔融状態にある原料粉末9が高压ガス7により予め配置された金属基材1上に向けた角度で溶射粒子10として噴射し、 $250\text{ m/s}$ 以上の飛行速度を維持した状態で金属基材1上に衝突し、その位置でMCrAlY合金層2の皮膜となる。

【0049】従って、MCrAlY合金層2の皮膜を  $250\text{ m/s}$ 以上の飛行速度で溶射形成して気孔率が  $1\%$  以下(緻密)及び酸素含有量が  $5\text{ wt}\%$  以下(酸化物が少ない)したため、従来よりも耐酸化性及び密着性を高めた遮熱コーティング部材を、比較的安価に提供できる。

【0050】(第2実施形態) 図7は、第2実施形態の遮熱コーティング部材の断面構造を説明するものである。同図において、遮熱コーティング部材は、上記と同等の金属基材1、MCrAlY合金層2、及び遮熱セラミック層3のほか、MCrAlY合金層2と遮熱セラミック層3の間に厚さが  $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の緻密なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11を備えている。

【0051】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11は、NiCrAlY合金層2を形成した後、1):溶体化処理( $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で  $1\sim 10$ 時間)及び時効処理( $700\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で  $1\sim 30$ 時間)の内の少なくとも一方を酸素や水蒸気ガスを含む酸化雰囲気下で行う第1の製造方法、又は、2):高温雰囲気下でAl塩化物と水蒸気を原料とした気相合成する第2の製造方法等で形成した。

【0052】いずれの製造方法も、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層11の厚さが  $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  となる条件、即ち、第1の製造方法では溶体化処理と時効処理の温度及び時間、酸化雰囲気中の酸素分圧等、第2の製造方法では原料ガスの供給流量、雰囲気圧力、処理温度等をコントロールした条件で行った。

【0053】例えば、第2の製造方法によれば、上記と同様の溶射方法で形成された緻密なNiCrAlY合金2に対して  $1000\sim 1100^\circ\text{C}$  の高温雰囲気下でAl塩化物と水蒸気を原料とした気相合成を行うと、

【数2】

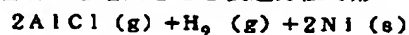
部材を提供できる。

【0055】(第3実施形態) 図8は、第3実施形態の遮熱コーティング部材の断面構造を説明するものである。同図に示す遮熱コーティング部材は、上記第1実施形態と同等の金属基材1、MCrAlY合金層2、遮熱



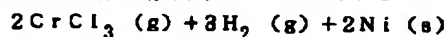
セラミック層3のほか、MCrAlY合金層2と遮熱セラミック層3の間に層厚が1~100 $\mu$ mのアルミナ化層又はクロマイジング層12を備えている。

【0056】アルミナ化層又はクロマイジング層12は、MCrAlY合金層2を形成した後、高温雰囲気下でAl塩化物又はCr塩化物を水素還元し、NiCrAlY合金層2中へAl又はCrを拡散浸透させ、高温燃焼ガス雰囲気中に晒されるNiCrAlY合金層2の表面のAl又はCrの含有量を増大させる製造方法で形



の反応式に基づくアルミナ化層(NiAl)12が形成される。

【0058】また、上記と同様の緻密なNiCrAlY



の反応式に基づくクロマイジング層(NiCr)12が形成される。

【0059】従って、この実施形態では、上記第1実施形態と同等の効果に加え、NiCrAlY合金層2の表面のアルミナ化層又はクロマイジング層12を形成してAl又はCrの含有量を増大させたため、更に耐食性及び耐酸化性を高めた耐熱コーティング部材を提供できる。

【0060】(第4実施形態)図9は、第4実施形態の遮熱コーティング部材の断面構造を説明するものである。同図に示す遮熱コーティング部材は、上記第1実施形態と同等の金属基材1、MCrAlY合金層2、遮熱セラミック層3のほか、MCrAlY合金層2と遮熱セラミック層3の間にMCrAlY合金(例えばMはNi)とセラミックス(例えばY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の混合層13を備えている。

【0061】混合層13は、図6に示す溶射装置において、溶射ガン8中に原料粉末のNiCrAlY合金とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉末を挿入することで、飛行する粒子速度を250m/s以上に高め、気孔率を1%以下、酸素含有量を0.5wt%以下としたものである。

【0062】混合層13の作成に関しては、セラミックスの融点が水素または炭化水素系燃料の燃焼温度に近く溶融しにくいために皮膜形成が難しい点を考慮に入れて、以下の2つの方法を採用した。

【0063】第1の方法は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末粒度を調整して熱容量を小さくする方法で、原料粉末として粒子径が10 $\mu$ m以下の粉末成分が全体の50%以上を含むY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末とNiCrAlY合金の粉末との混合粉末を用いたものである。この混合粉末を使用すると、熱容量を小さくでき、NiCrAlY合金中にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分散した緻密な混合層13を形成できる。

【0064】第2の方法は、NiCrAlY合金の粉末中にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末を分散させた混合粉末を用いる方法である。この混合粉末を用いれば、溶融したNiCrAlY合金をバインダーとして、NiCrAlY合金中に

成した。このアルミナ化層又はクロマイジング層12の厚さ(1~100 $\mu$ m)は、供給する原料ガス流量、雰囲気圧力、処理温度等の条件をコントロールすることで調整した。

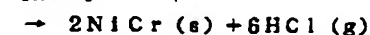
【0057】上記拡散浸透による製造方法によれば、上記と同様の溶射方法で形成された緻密なNiCrAlY合金2に対して700~1000℃の高温雰囲気中でAl塩化物と水素を原料とした気相合成を行うと、

【数3】



合金2に対して900℃~1200℃の高温雰囲気中でCr塩化物と水素を原料とした気相合成を行うと、

【数4】



Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分散した緻密な混合層の形成が可能である。ここで、混合粉末は、NiCrAlY合金の粉末とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末とを別々に用意し、両者をボールミルなどを用いた機械エネルギーで粉砕・混合したものである。

【0065】従って、この実施形態では、上記第1実施形態と同等の効果に加え、混合層により熱応力を緩和でき、はく離寿命等の耐久性を更に高めた遮熱コーティング部材を提供できる。

【0066】(第5実施形態)図10は、第5実施形態の遮熱コーティング部材の断面構造を説明するものである。同図に示す遮熱コーティング部材は、上記第1実施形態と同等の金属基材1、MCrAlY合金層2、遮熱セラミック層3のほか、MCrAlY合金層2と遮熱セラミック層3の間にNiCrAlY合金とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合層で遮熱セラミック層3側に向かいY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比率を増加させた傾斜組成層14を備えている。

【0067】傾斜組成層14は、上記第4実施形態の混合層と同様に溶射ガン8中に原料粉末としてNiCrAlY合金とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉末を挿入することで、飛行する粒子速度を250m/s以上に高め、気孔率を1%以下、酸素含有量を0.5wt%以下としたものである。

【0068】この傾斜組成層14は、NiCrAlY合金の粉末とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末との混合粉末を用いた場合には、傾斜組成層14中のNiCrAlY合金とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成割合と溶射ガンへの供給割合とがほぼ一致した関係を利用して、溶射中に溶射ガンへ供給するY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末の割合を増加させていく方法で形成される。また、NiCrAlY合金中にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分散させた混合粉末を用いる場合には、NiCrAlY合金とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との組成比率が異なる複数の混合粉末を予め用意しておき、溶射中にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比率が少ない混合粉末から順次溶射ガンへ供給していく方法で形成される。

【0069】従って、この実施形態では、上記第4実施形態と同等の効果に加え、傾斜組成層14により熱応力を効果的に緩和でき、はく離寿命等の耐久性を更に一層

高めた遮熱コーティング部材を提供できる。

【0070】

【実施例】以下、この発明の実施例を図11に基づいて説明する。

【0071】図11は、この発明の遮熱コーティング部材をガスタービン高温部品に適用した時の有効性を従来のものと比較検討した結果を説明するものである。

【0072】試料は、上述の第1～第5実施形態の内の代表的なもの又はこれらを組み合わせたものを7つ（実施例1～7）と、従来のものを3つ（従来例1～3）とを調整した。この試料調整の際には、2つの金属基材（ハステロイ-X及びIN-738LC）、2つのボンドコート（MCrAlY合金のMにNi及びCo）、1つのトップコート（8wt%ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を準備した。ボンドコートは、この発明の実施例1～7では溶射粒子の飛行速度が250m/s以上、従来例1～3では同飛行速度が250m/sよりも小さい条件で作成した。トップコートは、実施例7（PVD（物理蒸着法））を除いて大気中プラズマ溶射法で作成した。

【0073】試験方法は、実際の運転環境を模擬した条件下でLNGと空気の燃焼ガスで加熱／冷却を繰り返すバーナリグ試験法を適用した。このバーナリグ試験法で皮膜のはく離寿命（回：繰り返し回数）及び酸化量（μm：酸化膜の厚さ）を測定し、実施例1～7と従来例1～3とを比較評価した。

【0074】以下、この比較評価結果を図11に基づき説明する。

【0075】1）：この発明の第1実施形態に代表される実施例1及び5では、MCrAlY合金の気孔率が1%以下、酸素含有量が0.5wt%以下としたため、従来例1～3と比べて酸化量が低減し、皮膜のはく離寿命に優れていた。

【0076】2）：この発明の第2実施形態に代表されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を備えた実施例2～4では、上記1）よりも更に酸化量が低減し、皮膜のはく離寿命が向上していた。

【0077】3）：この発明の第3実施形態に代表されるアルミナイズ層（又はクロマイズ層）を形成した実施例3、4、6、及び7では、上記1）よりも更に酸化量が低く、皮膜のはく離寿命が向上していた。

【0078】4）：この発明の第4及び第5実施形態に代表される混合層（傾斜混合層を含む）を備えた実施例4では、熱応力が緩和され、特に皮膜のはく離寿命に関しては上記2）及び3）の効果を更に高めていることが確認された。

【0079】

【発明の効果】以上説明したように、この発明に係る遮熱コーティング部材及びその製造方法によれば、金属基材上のMCrAlY合金層を飛行速度が250m/s以上の溶射法で形成し、気孔率が1%以下及び酸素含有量

が0.5wt%以下の溶射皮膜としたため、従来と比べ高温環境下での耐久性や信頼性を大幅に高めた遮熱コーティング部材を提供できる。また、製造方法として水素または炭化水素系燃料を用いた燃焼ガスを熱源とし、高压ガスによりMCrAlY合金層の溶射粒子の飛行速度を高速にする方法を適用したため、被コーティング材の寸法的な制約を殆どなくして適用範囲を拡大し、施工時間も大幅に短くなるため、遮熱コーティング部材を比較的に安価に提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る遮熱コーティング部材及びその製造方法の原理を説明するNiCrAlY合金の飛行速度とNiCrAlY合金皮膜の気孔率の関係図。

【図2】図1と同様に原理を説明するNiCrAlY合金の飛行速度とNiCrAlY合金皮膜中の酸素含有量との関係図。

【図3】図1と同様に原理を説明する燃焼ガス圧力の可変条件下における溶射距離とNiCrAlY合金の飛行速度との関係図。

【図4】図1と同様に原理を説明する燃焼ガス圧力の可変条件下における溶射距離とNiCrAlY合金粒子の温度との関係図。

【図5】この発明の第1実施形態に係る遮熱コーティング部材の断面組織構造を示す写真及びその説明図。

【図6】図5に示す遮熱コーティング部材の製造方法に使用した溶射装置の溶射ガンの要部を示す概略断面図。

【図7】この発明の第2実施形態に係る遮熱コーティング部材の断面構造を示す概略断面図。

【図8】この発明の第3実施形態に係る遮熱コーティング部材の断面構造を示す概略断面図。

【図9】この発明の第4実施形態に係る遮熱コーティング部材の断面構造を示す概略断面図。

【図10】この発明の第5実施形態に係る遮熱コーティング部材の断面構造を示す概略断面図。

【図11】この発明の実施例のバーナリグ試験結果を示す図。

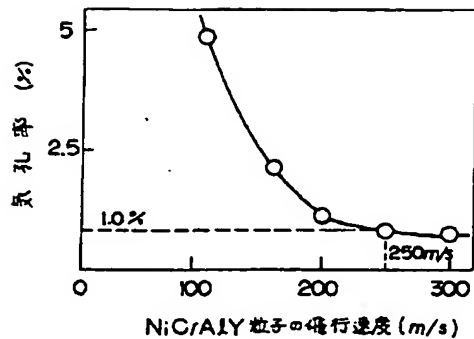
【符号の説明】

- 1 金属基材
- 2 MCrAlY合金層
- 3 遮熱コーティング層
- 4 水素又は炭化水素
- 5 酸素
- 6 燃焼ガス
- 7 高压ガス
- 8 溶射ガン
- 9 MCrAlY合金層の溶射材料
- 10 溶射粒子
- 11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層
- 12 アルミナイズ層又はクロマイズ層
- 13 混合層

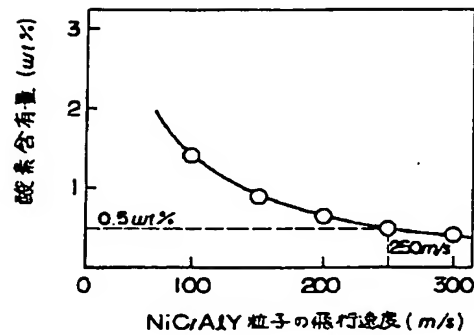


## 1.4 傾斜組成層

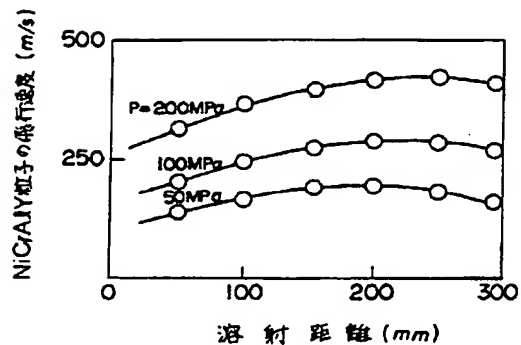
【図1】



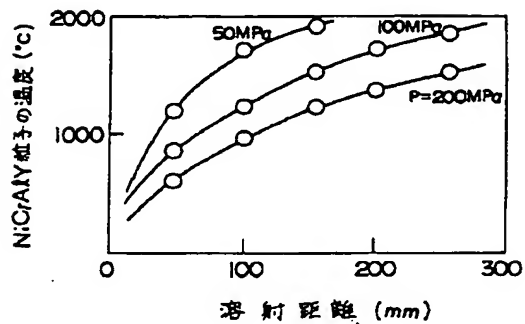
【図2】



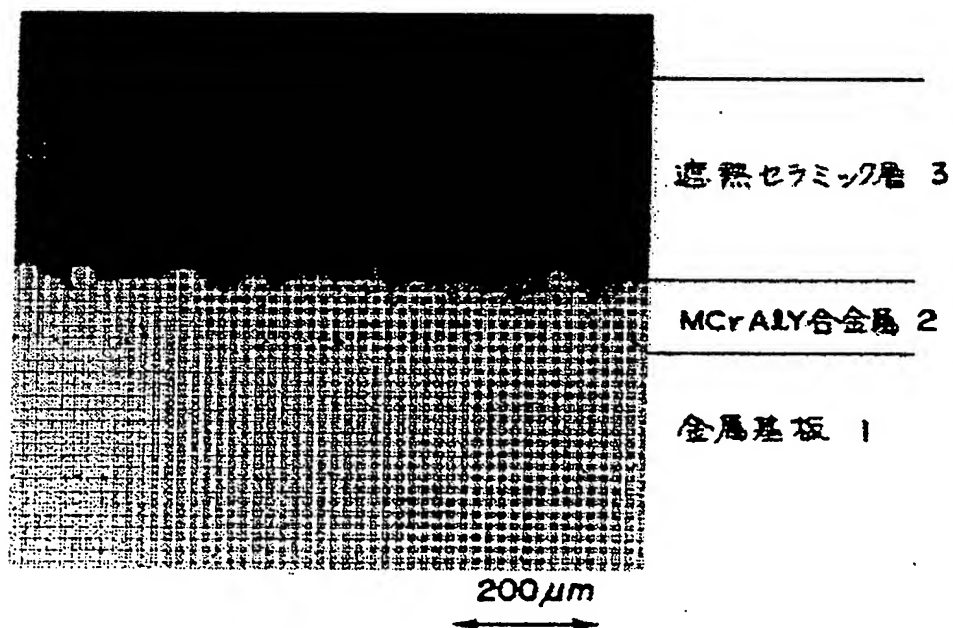
【図3】



【図4】

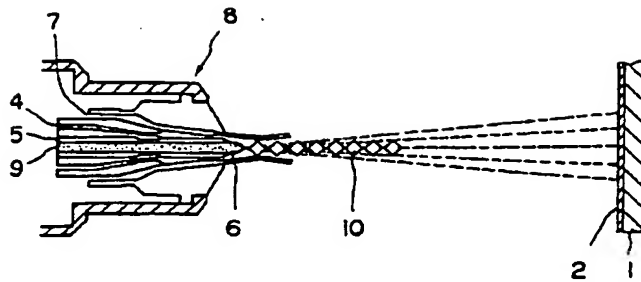


【図5】

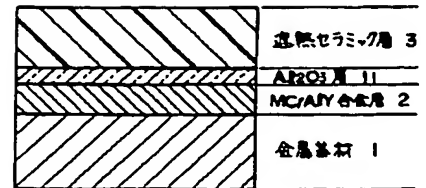


図面代用写真

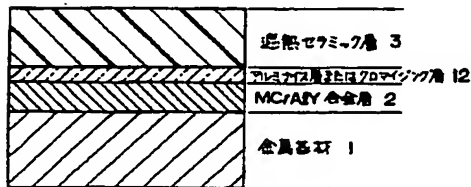
【図 6】



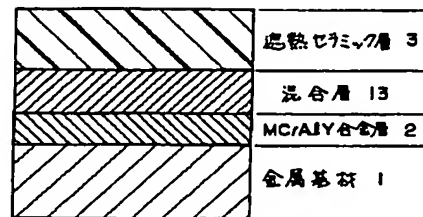
【図 7】



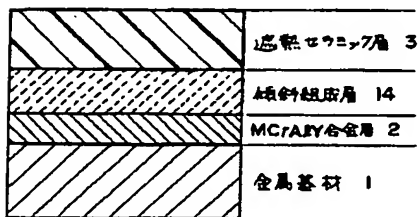
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【図 11】

		金属基材	ボンドコート	トップコート	MCrAlY表面の Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層	MCrAlY表面の アルミナイズ層	MCrAlY/セラミック 混合層 (界面層含む)	酸化量 (μm)	はく離寿命 (回)
本 発 明	実施例1	Al70Fe-I	MCrAlY(A)	BaTiY <sub>2/3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (C)	×	×	×	11	850
	実施例2	Al70Fe-I	MCrAlY(A)	BaTiY <sub>2/3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (C)	○	×	×	7	1250
	実施例3	Al70Fe-I	MCrAlY(A)	BaTiY <sub>2/3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (C)	○	○	×	7	1600
	実施例4	Al70Fe-I	MCrAlY(A)	BaTiY <sub>2/3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (C)	○	○	○	7	>2000
	実施例5	IN-738LC	CoNiCrAlY(A)	BaTiY <sub>2/3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (C)	×	×	×	18	700
	実施例6	IN-738LC	CoNiCrAlY(A)	BaTiY <sub>2/3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (C)	×	○	×	7	1600
	実施例7	IN-738LC	CoNiCrAlY(A)	BaTiY <sub>2/3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (D)	×	○	×	6	1300
従 来 例	従来例1	Al70Fe-I	MCrAlY(B)	BaTiY <sub>2/3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (C)	×	×	×	18	300
	従来例2	Al70Fe-I	MCrAlY(B)	BaTiY <sub>2/3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (C)	×	○	×	10	450
	従来例3	IN-738LC	CoNiCrAlY(B)	BaTiY <sub>2/3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (C)	×	×	×	85	100

(A) : 粒子飛行速度  $\geq 250\text{m/s}$ 

(C) : 大気中プラズマ溶射

○ : 含む

(B) : 粒子飛行速度  $< 250\text{m/s}$ 

(D) : P V D

× : 含まない

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 義康  
神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式  
会社東芝京浜事業所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**